

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-087665

(43)Date of publication of application : 31.03.1989

C09B 29/42
D06P 1/18
// B41M 5/00
B41M 5/26
C09D 11/02
C09D 11/02
G03G 9/08

(72)Inventor : TAPPE HORST
RITTER JOSEF
SARCEVIC VLADIMIR

Priority number : 87 3726301 Priority date : 07.08.1987 Priority country : DE

(54) MANUFACTURE OF PYRIDONE DYE AND ITS USE

NEW MATERIAL: A compound of formula I ((m) is 2-4; (n) is 1-4; R is a 1-6C alkyl; A is H, a 1-6C alkyl, phenyl; B is H, CN, aminocarbonyl.

USE: A colorant for coloring, printing, heat transfer method of synthetic resins such as PS, cellulose acetate, polymethylmethacrylate.

$$\text{Ar} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Ar} \xrightarrow[\text{Ar} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Ar}]{\text{Ar} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Ar}}$$
$$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{OH} \rightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$$
$$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$$
$$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I}$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of]

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-87665

⑬ Int. Cl.⁴
 C 09 B 29/42
 D 06 P 1/18

識別記号 庁内整理番号
 A-7433-4H

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月31日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ビリドン染料、その製造方法及その使用方法

⑯ 特 願 昭63-194724

⑰ 出 願 昭63(1988)8月5日

優先権主張 ⑱ 1987年8月7日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3726301.3

㉑ 発 明 者 ホルスト・タツベ ドイツ連邦共和国、デイ・ツェンバツハ、リングストラ
 セ、9

㉒ 発 明 者 ヨーゼフ・リッター ドイツ連邦共和国、ホーフハイム/タウヌス、ベルリネ
 ル・ストラッセ、12

㉓ 発 明 者 ブラディミル・サルチ エビツク ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン80、ド
 ロツセルウエーク、3

㉔ 出 願 人 カセラ・アクチエンゲ ドイツ連邦共和国、フランクフルト、アム、マイン・フエ
 ゼルシャフト

㉕ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名
 最終頁に続く

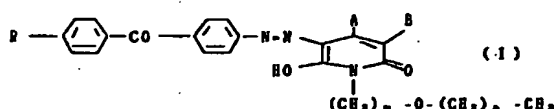
明 細 書

1. 発明の名称

ビリドン染料、その製造方法及びその使用方法

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 (I)



(式中 n は 2, 3 又は 4,

n は 1, 2, 3, 4 又は 5,

R は C-原子数 1~6 の直鎖状又は分枝状
 アルキル基、

A は水素原子、C-原子数 1~6 のアルキ
 ル基又はフェニル基、

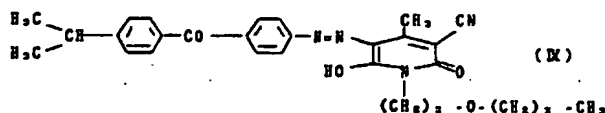
B は水素原子、シアン基又はアミノカル
 ボニル基を示す。)

なるビリドン染料。

2) R はイソプロピル基、A はメチル基、B はシ
 アン基、ビリドン- 窒素の側鎖はアルコキシ基

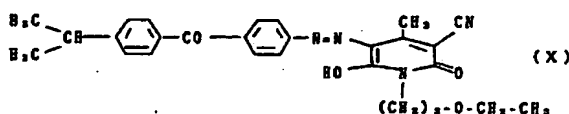
が C-原子数 2~4 のアルコキシプロピル基を示
 す請求項 1 記載の染料。

3) 式 (IX)



なる染料。

4) 式 (X)



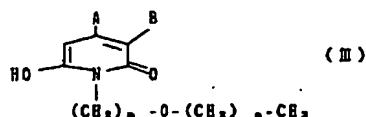
なる染料。

5) 一般式 (II)



特開昭64-87665(2)

(式中R は請求項1 に記載した意味を有する。)
なるアミンを常法でジアゾ化し、次いで一般式
(Ⅲ)



(式中n, m, A 及びB は請求項1 に記載した意味
を有する。)

なるカップリング成分とカップリングすること
を特徴とする請求項1 記載の一般式 (I) なる
ピリドン染料を製造する方法。

6) 請求項1 記載の一般式 (I) なる染料を非極
性媒体の着色又は印染に使用する方法。

7) 非極性媒体として油、塗料、油脂、インクジ
ュートインク及びローウー又はロー混合物を基
体とする熱転写被覆材料を使用する請求項6 記
載の使用法。

8) 非極性媒体として合成樹脂材料、たとえばポ
リスチロール及びそれから由来する合成樹脂、

なるピリドン染料に関する。

更に本発明は一般式 (I) なる染料の製造方法
並びにこれを非極性媒体の着色又は印染に使用す
る方法及び熱転写法に対する着色剤として使用す
る方法に関する。

一般式 (I) なる染料は上記媒体中で極めて良
好な耐光性及び耐天候性及び極めて良好な温度安
定性を有する濃色の黄色染色を生じる。その良好
な溶解性にに基づき、濃い染色も生じることができ
る。

文献から多数のピリドン染料が公知であり、市
販品として市場にある。これは主としてポリエス
テル、繊維材料の染色に使用されるが、極性媒体
中で極めて制限された溶解性及び温度安定性しか
有しない。

今や本発明者は驚くべきことに、本発明による
染料がこの欠点を有せず、特に全く前記非極性媒
体の着色に最適であることを見出した。

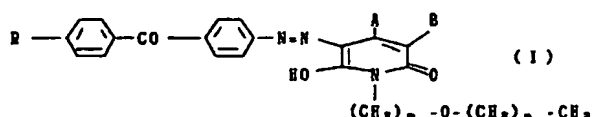
一般式 (I) に於て、A はメチル-、エチル-、
n-プロピル-、i-プロピル-、n-ブチル-、n-ペ

セルロースアセテート及びポリメチルメタアク
リレートを使用する請求項6 記載の使用法。

9) 非極性媒体として合成繊維材料、特にポリエ
ステル、及びこの様な材料とセルロースとの混
合成を使用する請求項6 記載の使用法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式 (I)



(式中n は2,3 又は4、

m は1,2,3,4 又は5、

R はC-原子数 1~6 の直鎖状又は分枝状ア
ルキル基、

A は水素原子、C-原子数 1~6 のアルキル
基又はフェニル基、

B は水素原子、シアノ基又はアミノカルボ
ニル基を示す。)

ンチル- 及びn-ヘキシル基を示すのが好ましい。

特に好ましくはメチル基である。

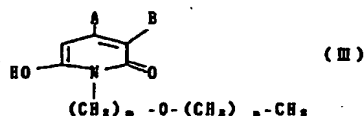
B は一般式 (I) に於てシアノ基であるのが好
ましい。

一般式 (I) なる染料 (式中R はイソプロピル
基、A はメチル基、B はシアノ基及びピリドン-
窒素の側鎖はアルコキシ基がC-原子数 2~4 のア
ルコキシプロピル基を示す。) が特に好ましい。

本発明による染料を、一般式 (II)



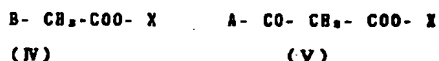
なるアミンをジアゾ化し、次いで一般式 (Ⅲ)



なるピリドンとカップリングさせることによって
製造する。その際R, A, B, n 及びm は上述の意味を
有する。

一般式(II)なるアミンの製造は、ドイツ特許公開第3120747号公報及びドイツ特許公開第3125159号公報中に記載されている。式(II)なる通するたとえば次のものである：4-メチル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-エチル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-n-プロピル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-i-プロピル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-n-ブチル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-i-ブチル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-S.ブチル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-t.ブチル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-n-ペンチル-4'-アミノ-ベンゾフェノン、4-n-ヘキシル-4'-アミノ-ベンゾフェノン。

一般式(III)なるカップリング成分を、公知方法に従って、特に一般式(IV)なる酢酸エステルと一般式(V)なるアシル酢酸エステルと一般式(IV)なるアミンとを縮合して製造することができる。


$$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3$$

(v)

(式中X はC-原子数 1~4 のアルキル基を示し、
m, n, A 及びB は上述の意味を有する (ボビット
(Boblitt) 及びスコラ (Scola)、J. Org. Chem. 25,
560 (1960))。

先ず一般式 (IV) なるエステルと一般式 (VI) なるアミンとを反応させ、一般式 (VII)

$\text{B}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NR}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$ (Ⅳ)
 なるアミドとなし、次いでこれを一般式(V)なる
 アシル酢酸エステルと反応させるあるいは先ず一
 般式(V)なるアシル酢酸エステルと一般式(VI)
 なるアミンとを反応させ、一般式(Ⅶ)

$A-CO-CH_2-CO-NH-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-H$ (Ⅲ)
なるアシルアセトアミドとなし、次いでこれを一般式(Ⅳ)なるエステルと反応させることもできる。

式 (V) なる通するカップリング成分はたとえば次のものである： 1-(3'-エトキシ-エチル)-3-シ

アン-4- メチル-6- オキシ-2- ビリドン、1-(3'-
-n-プロポキシ- エチル)-3-シアン-4- メチル-6-
オキシ-2- ビリドン、1-(3'-n-ブトキシ- エチル)-
-3-シアン-4- メチル-6- オキシ-2- ビリドン、
1-(3'-n-ペントキシ- エチル)-3-シアン-4- メチ
ル-6- オキシ-2- ビリドン、1-(3'-n-ヘキソキシ
- エチル)-3-シアン-4- メチル-6- オキシ-2- ビ
リドン、1-(3'--エトキシ-n- プロピル)-3-シアン
-4- メチル-6- オキシ-2- ビリドン、1-(3'-n-プ
ロポキシ-n- プロピル)-3-シアン-4- メチル-6-
オキシ-2- ビリドン、1-(3'-n-ブトキシ-n- プロ
ピル)-3-シアン-4- メチル-6- オキシ-2- ビリド
ン、1-(3'-n-ペントキシ-n- プロピル)-3-シアン
-4- メチル-6- オキシ-2- ビリドン、1-(3'-n-ヘ
キソキシ-n- プロピル)-3-シアン-4- メチル-6-
オキシ-2- ビリドン、1-(3'--エトキシ-n- ブチル)-
-3-シアン-4- メチル-6- オキシ-2- ビリドン、
1-(3'-n-プロポキシ-n- ブチル)-3-シアン-4- メ
チル-6- オキシ-2- ビリドン、1-(3'-n-ブトキシ
-n- ブチル)-3-シアン-4- メチル-6- オキシ-2-

ビリドン、1-(3'-n-ペントキシ-n-ブチル)-3-シ
 アン-4-メチル-6-オキシ-2-ビリドン、1-(3'-
 n-ヘキソキシ-n-ブチル)-3-シアン-4-メチル-6-
 オキシ-2-ビリドン、1-(3'-エトキシ-n-ペン
 チル)-3-シアン-4-メチル-6-オキシ-2-ビリド
 ン、1-(3'-n-プロポキシ-n-ペンチル)-3-シアン
 -4-メチル-6-オキシ-2-ビリドン、1-(3'-n-ブ
 トキシ-n-ペンチル)-3-シアン-4-メチル-6-オ
 キシ-2-ビリドン、1-(3'-n-ペントキシ-n-ペン
 チル)-3-シアン-4-メチル-6-オキシ-2-ビリド
 ン、1-(3'-n-ヘキソキシ-n-ペンチル)-3-シア
 ン-4-メチル-6-オキシ-2-ビリドン、1-(3'-n-
 エトキシ-n-ヘキシル)-3-シアン-4-メチル-6-
 オキシ-2-ビリドン、1-(3'-n-プロポキシ-n-ヘ
 キシル)-3-シアン-4-メチル-6-オキシ-2-ビリ
 ドン、1-(3'-n-ブトキシ-n-ヘキシル)-3-シアン
 -4-メチル-6-オキシ-2-ビリドン、1-(3'-ペン
 トキシ-n-ヘキシル)-3-シアン-4-メチル-6-オ
 キシ-2-ビリドン、1-(3'-n-ヘキソキシ-n-ヘキ
 シル)-3-シアン-4-メチル-6-オキシ-2-ビリド

ン。

本発明による染料は、非極性媒体、たとえば油、塗料、油脂の着色に、及び特に現代の印刷技術、たとえばホットメルトインクジェット又は種々の熱転写法、たとえば熱転写-又は熱昇華印刷のためのロウ-又はロウ混合物を基体とする非極性媒体の着色に適する。ロウ混合物として物質、たとえばヒドロキシ基及び小さい酸敗を有する樹脂(ヨーロッパ特許出願第206286号明細書)も挙げられる。

この処理は使用される染料の性質に関してその染色適性の他に、温度安定性、良好な耐昇華性並びに良好な耐光性の高い度合を要求する。この性質すべては、本発明による染料によって典型的な方法で叶えられる。

表1は本発明による染料と市販の脂肪染料とを比較した試験結果を示す。

表1

染料	耐昇華性	耐光性
例1による	4-5	4
例2による	4-5	4
CI- ソルベントイエロー-16	2-3	3
CI- ソルベントイエロー-98	5	2

この際耐昇華性を次の方法で測定する:

染料0.5gを2時間水浴上の磁製皿中で98℃に加熱する。皿上に置かれた濾紙(間隔約3cm)を用いて、昇華された染料の量を視覚的に測定する:

- 1-極めて強い昇華
- 2-強い昇華
- 3-少量の昇華
- 4-痕跡程度の昇華
- 5-昇華しない

耐光性を1%染料で着色された市販の酸-及びエステルロウから成るロウ混合物中でDIN 54004に従って測定する。その際使用される比較尺度に於て記号1は極めて小さい耐光性を意味する。

本発明による染料は更に合成樹脂材料、たとえ

ばポリスチロール及びそれから由来する合成樹脂(スチロール-ブタジエン-、スチロール-アクリルニトリル-及びアクリルニトリル-ブタジエン-スチロール-コポリマー)、セルロースアセテート及びポリメチルメタクリレートの着色に極めて適する。この場合染料は良好な耐光性、高い熱安定性及び着色力の点で優れている。

表2は、通常の市販生成物に比して本発明による染料の優位性を示す。

表2

染料	熱安定性	相対着色力(%)	耐光性
例1による	300℃	100	5
例2による	290℃	121	5
CI- ソルベント イエロー-16	250℃	32	3
CI- デイスペロス イエロー-64	300℃	91	8

DIN 53772による熱安定性の試験のためにポリスチロール着色の温度を初め材料温度200℃で、

20℃間隔で300℃まで上げる。この場合夫々滞留時間は5分である。退色がDIN 6174による色調間隔AEab=3に相当する温度を記載する。

着色力の試験は、ポリスチロール着色でDIN 53235によって行われる。この際例1による染料に相対着色力100%がある。

耐光性の測定は、ポリスチロール着色でDIN 54004によって行われる。その際使用される比較尺度に於て、記号1は極めて小さい耐光性を意味する。

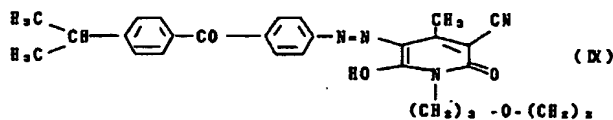
本発明による染料は、合成材料、たとえばポリアクリルニトリル、ポリアミド、セルロース-2%、アセテート、セルローストリアセテート及び特にポリエステル材料、たとえばポリエチレングリコールテレフタレートから成る形成物の染色及び検染にも最適である。これらは通常の染色-及び検染法に従って極めて良好な堅牢性、特に極めて良好な耐光性、耐乾熱ブリーツ加工性及び耐乾熱面着性を有する澄明な黄色又は橙色染色又は検染を生じる。

前記材料の染色は、水性分散液からキャリアーの存在下に約80℃～110℃で、キャリアーの不在下110℃～140℃で、並びにいわゆる熱固着法に従って約170℃～230℃で行われるのが有利である。捺染された製品をキャリアーの存在下約80℃～100℃の温度で又はキャリアーの不在下約110℃～140℃の温度でスチーミングし、あるいはまた熱固着法に従って約170℃～230℃の温度で処理する様にして、捺染を実施することができる。

下記に於て部は重量部を示す。

例 1

a) 式(IX)なる染料



90℃の水134部を予め存在させ、4-アミノ-4'-イソプロビル-ベンゾフェノン(4-ニトロ-4'-イソプロビル-ベンゾフェノン23.9部(ドイツ特許公開第3120747号公報)から鉄還元によって得ら

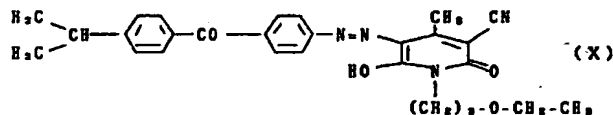
る。65%水性エチルアミン溶液13.9部を加え、オートクレーブを閉じ、50℃に加熱し、5時間50℃で攪拌する。35℃に冷却し、65%水性エチルアミン溶液16部を加え、1時間かけて90～95℃に加熱し、20時間90～95℃で攪拌する。

次いで20℃に冷却し、10分かけて濃塩酸113部に加え、0℃に冷却し、生成物を濾取する。

乾燥後、生成物46部が融点170～173℃を有する白色結晶の形で得られる。

例 2

a) 式(X)なる染料



4-アミノ-4'-イソプロビル-ベンゾフェノン23.9部を例1 a)に記載した様にジアゾ化し、1-*r*-エトキシ-*n*-プロピル-2-ヒドロキシ-3-シアン-4-メチル-ピリドン23.6部とカップリングす

れる)を導入し、濃塩酸90部を加える。

水100部を加え0～5℃で亜硝酸ナトリウム7.6部でジアゾ化し、けいそう土0.5部を介して濾過する。

例1 b)で製造されたカップリング成分26部を70℃の熱水150部に加え、水中に27%NaOHを含有する溶液21.9部を加え、40℃に冷却する。

その溶液に、濾過されたジアゾ溶液を加え、カップリングし、次いで染料を濾取する。乾燥後、融点110～116℃及び436nmの吸収帯(フタル酸ジエチルエステル中で)を有する式(II)なる黄色染料44.4部が得られる。

b) 1-*r*-ブトキシ-プロピル-2-ヒドロキシ-3-シアン-4-メチル-ピリドン

オートクレーブ中にシアン酢酸エチルエステル27部を加え、*r*-*n*-ブトキシ-*n*-プロピルアミン32.8部を加え、この際温度を65℃に上げる。次いで1時間かけて105℃に加熱し、2.5時間105℃で攪拌し、その場合生じるエタノールを留去する。

35℃に冷却しアセト酢酸エチルエステル26部次

る。

濾過し、乾燥した後、融点144～148℃及び436nmの吸収帯(フタル酸ジエチルエステル中で)を有する式(III)なる黄色染料39.4部が得られる。

b) 1-*r*-エトキシ-*n*-プロピル-2-ヒドロキシ-3-シアン-4-メチルピリドン

例1 a)に記載された様に処理するが*n*-*r*-ブトキシ-*n*-プロピルアミンを*r*-エトキシ-*n*-プロピルアミン20.6部に代えた場合1-*r*-エトキシ-*n*-プロピル-2-ヒドロキシ-3-シアン-4-メチル-ピリドン41.6部が融点190℃～193℃を有する白色結晶の形で得られる。

代理人 江崎 光 好

代理人 江崎 光 史

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.⁴

// B 41 M 5/00
5/26
C 09 D 11/02
G 03 G 9/08

識別記号

P T F
1 0 3
3 6 1

庁内整理番号

E-7915-2H
K-7265-2H
A-8416-4J
7265-2H